Über

Alkoholbildung bei der Elektrolyse fettsaurer Salze

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

HANS ZORN

aus Memmingen

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1903

MÜNCHEN

Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung"

1904

Über

Alkoholbildung bei der Elektrolyse fettsaurer Salze

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

HANS ZORN

aus Memmingen

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1903

MÜNCHEN

Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung"

1904

Meinen lieben Eltern

dankbarst gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse herzlich zu danken. Desgleichen möchte ich Herrn Privatdozenten Dr. Hans Hofer für seine wertvolle Unterstützung meinen bleibenden Dank aussprechen.

Einleitung.

Die Elektrolyse der aliphatischen Monokarbonsäuren, die Untersuchung der hiebei auftretenden Produkte und die Kenntnis des Einflusses von Stromstärke und Konzentration auf deren Bildung, ist ein Gebiet der Elektrochemie, welches 1849 von Kolbe erschlossen und seitdem von zahlreichen Forschern weiter ausgebaut wurde.

Am meisten ist von den fettsauren Salzen das Acetat untersucht. Nach der Kolbe'schen Reaktion wird es bei der Elektrolyse in der Weise gespalten, daß an der Kathode der Wasserstoff des Carboxyls auftritt, während das an der Anode entbundene Anion, da für sich nicht beständig, Kohlensäure verliert und der verbleibende, elektrolytische Rest CH_3· sich mit einem zweiten zu Äthan verbindet. Außerdem erhielt Kolbe, als er Kaliumacetat elektrolysierte, geringe Mengen von Kohlenoxyd, Äthylen und Methylacetat, deren Auftreten von spätern Forschern bestätigt wurde.

Bei Ausführung des Versuches in alkalischer Lösung entsteht ein Körper, der verhältnismäßig lange Zeit übersehen worden ist. Es ist dies der Methylalkohol. Hofer und Greßly[1]) beobachteten ihn bei der Elektrolyse von Natriumacetat mit Natriumperchlorat, als sie versuchten, den Überchlorsäureester herzustellen. Der Prozeß verläuft in der Weise, daß das Carboxyl der Säure durch Hydroxyl ersetzt wird, während sich das Natriumperchlorat nur insofern an der Reaktion beteiligt, als sein anodischer Rest mit

[1]) O. Greßly Dissert. Basel 1901.

Wasser reagiert und Hydroxylionen liefert. Nachdem Hofer und Moest[2]) festgestellt hatten, daß Salze, welche eine beträchtliche, hydrolytische Spaltung aufweisen, die Alkoholbildung sehr begünstigen, schlossen sie, daß der elektrolytische Rest sich direkt mit in der Lösung als Ion vorhandenem Hydroxyl zum nächst niedern Alkohol vereinigt und stellten die Gleichung dafür auf:

$$R - \overline{COO}' + \overline{OH} = R - OH + CO_2$$

So konnten, indem Gemische von Acetat mit Monokaliumkarbonat elektrolysiert wurden, welches eine große Konzentration an Hydroxylionen besitzt, Alkoholausbeuten bis zu 94 % erzielt werden.

Durch die Einwirkung elektrolytischen Sauerstoffs wird der Alkohol teilweise zu Aldehyd und Ameisensäure oxydiert. Deshalb läßt sich die Entstehung von Ameisensäuremethylester erklären, welchen Kolbe und Kempf[3]) feststellten, um so mehr als Renard[4]) durch elektrolytische Oxydation des Methylalkohols denselben Körper erhielt.

Noch in anderer Hinsicht wirkt die Alkoholsynthese aufklärend. Schon Kolbe hat darauf hingewiesen, daß die Zusammensetzung der entwickelten Gase von dem aus der Formel berechneten Verhältnis abweicht; indem statt auf ein Volumen Wasserstoff ein Volumen Äthan, auf ein Teil des letzteren ungefähr die doppelte Menge Wasserstoff entbunden wird. Nimmt die Alkalität zu, so wird der Quotient $\frac{C_2H_6}{H}$ kleiner. Die Gleichung für die Alkoholbildung erklärt den Vorgang in befriedigender Weise, denn es ist augenscheinlich, daß durch Bindung der Methylgruppen an Hydroxyl eine Abnahme des Äthans und ein Überschuß an Wasserstoff auftreten muß.

Dadurch wird die Hypothese von Kolbe, der sich auch Bourgoin, Jahn und Bunge anschlossen, hinfällig, nach welcher

---

[2]) Lieb. Ann. 323 (1902) 284.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie. 1871 [2] 46.
[4]) Jahresbericht der Chemie. 1879. 482.

eine Wasserzersetzung und eine teilweise Oxydation der Essigsäure durch den entstandenen Sauerstoff zu Äthan und eine völlige Oxydation des Äthans zu Kohlensäure eintritt. Jahn[5]) stellte für den Vorgang die Gleichung auf, daß die gesamte Kohlensäuremenge gleich ist der Summe aus der doppelten Äthanmenge und der halben Differenz des Wasserstoffs und Äthans. Seine Analysenresultate stimmen damit überein.

Unter Einhaltung der Jahn'schen Arbeitsmethode unterzog ich die Formel einer Prüfung, erhielt jedoch in jedem Falle abweichende Zahlen. Dieselben ergaben aber gute Übereinstimmung mit der Formel:

$$C = (2\,A + H - A) \cdot s$$

worin C das Kohlensäuregewicht, A das Äthan- und H das Wasserstoffvolumen, schließlich s das spezifische Gewicht der Kohlensäure bedeutet. Die Formel berechnet sich aus den zwei Gleichungen:

1. $2\,CH_3 - COOH + O = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2O$
2. $CH_3 - COOH + O = CH_3OH + CO_2$

Da für die Abscheidung von jedem Volumen Äthan nach der ersten Gleichung ein halbes Volumen Sauerstoff verbraucht wird und ein Volumen des ersteren einem Volumen Wasserstoff entspricht, so ist $H - A$ die Wasserstoff- oder $\frac{H - A}{2}$ die äquivalente Sauerstoffmenge, welche für den zweiten Prozeß verfügbar ist. Bei demselben entsprechen ein Teil Sauerstoff zwei Teilen Kohlensäure oder $\frac{H - A}{2}$ des ersteren $H - A$ Volumen der letzteren. Hiezu addiert sich nach Gleichung I die doppelte Äthanmenge, weil mit einem Volumen dieses Gases zwei Volumen Kohlensäure erhalten werden. Diese Summe $2\,A + (H - A)$ mit $s = 0{,}001965$ multipliziert, ergibt die entwickelte Kohlensäuremenge, wenn die Elektro-

[5]) Poggend. Ann. 1889. N. F. 37. 420.

lyse im Sinne einer teilweisen Alkoholbildung vor sich geht. — Die bisher angestellten Versuche beziehen sich auf eine alkalische Lösung. Anders gestaltet sich das Verhältnis in saurer Lösung. Hier ist von vornherein die Bildung von Methylalkohol unwahrscheinlich oder nur so weit möglich, als der geringen Anzahl freier Hydroxylionen im äußerst schwach ionisierten Wasser entspricht. Man sollte deshalb bei der Elektrolyse von einem essigsauren Salz in saurer Lösung nur Äthan erwarten. Von allen frühern Forschern ist aber nie ein Verhältnis von Wasserstoff zu Äthan wie 1 : 1 erzielt worden, sondern immer ein Überwiegen des ersteren. Besonders sei in diesem Punkte auf die Arbeit Murrays[6]) hingewiesen. Dieser nimmt im Gegensatz zu andern eine Oxydation der Acetionen und nicht der vom elektrolytischen Sauerstoff schwer angreifbaren Essigsäure an.

Bei der Elektrolyse von Kaliumacetat in essigsaurer Lösung gelang es mir nicht, wie vorauszusehen war, Methylalkohol nachzuweisen, auch ließ sich, da der Versuch von verhältnismäßig kurzer Dauer war, Methylacetat nur durch seinen Geruch erkennen. Daß es nicht isoliert werden konnte, liegt daran, daß es in minimalen Mengen entsteht, denn Petersen[7]) erhielt mit 120 Ampèrestunden nur 4 g dieses Körpers.

Meine Hauptaufgabe bestand darin, die von Hofer und Moest[8]) für das Acetat ausgeführte systematische Untersuchung der Alkoholbildung auf einige höhere Fettsäuren, nämlich die Propion-, Butter- und Isovaleriansäure auszudehnen. Greßly hat schon aus den zwei erstangeführten Säuren Alkohole isoliert und durch den Siedepunkt, die Jodoformreaktion und den Geruch nach Aldehyd identifiziert. Zugleich untersuchte ich, in welcher Weise durch die obige Reaktion die gleichzeitig verlaufenden Prozesse der Bildung gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffs beeinflußt werden.

---

6) Journ. of the chem. soc. 1892. I. 27.
7) Zeitschrift f. phys. Chemie. 33. 1900. 109.
8) Lieb. Ann. 323, 294.

Fast gleichzeitig fanden Bunge[9]) und Jahn,[10]) daß bei der Elektrolyse des Kaliumpropionats neben dem gesättigten Kohlenwasserstoff Butan ein Olefin, das Äthylen, entsteht und zwar in bedeutend größerer Ausbeute als der Grenzkohlenwasserstoff. Von Hamonet[11]) und Petersen,[12]), der ausserdem in geringer Menge einen Ester, das Äthylpropionat, feststellte, wurde diese Beobachtung bestätigt. Ueber die Entstehung des Olefins waren sich diese Forscher jedoch nicht einig. Während Jahn eine Oxydation der Propionsäure zu Kohlensäure und Äthylen annahm, sprach Hamonet die Ansicht aus, daß zwei Anionen unter Regeneration eines Säuremoleküls nach folgender Gleichung aufeinander einwirkten:

$$2\,CH_3 - \overline{CH_2}\,\overline{COO} = CH_3 - CH_2\,COOH + CH_2CH_2 + CO_2$$

Man kann, wenn die Elektrolyse in alkalischer Lösung erfolgt, die Bildung des Äthylens analog der des Alkohols auch auffassen als direkte Einwirkung freier Hydroxylionen auf den elektrolytischen Rest unter Wasserabspaltung, wobei es nur von den gegebenen Umständen abhängig ist, in welchem Sinne der Vorgang verläuft; ob die Hydroxylgruppe in α-Stellung eintritt und Alkohol liefert oder in β-Stellung einwirkt und Äthylen ergibt.

1. $CH_3 - \overline{CH_2}\,COO + \overline{OH} = CH_3 - CH_2\,OH + CO_2$
2. $\overline{HO} + H\,\overline{CH_2}\,\overline{CH_2}\,\overline{COO} = CH_2CH_2 + H_2O + CO_2$

Als Resultat der Elektrolyse von Kaliumpropionat mit Monokaliumkarbonat erhielt ich Äthylalkohol, jedoch entsteht dieser nicht in der vorzüglichen Ausbeute wie der Methylalkohol beim Acetat. Dies hat darin seinen Grund, daß sich die Olefinbildung nicht verhindern, sondern nur bis zu einem

---

9) Journ. d. russ. chem. Ges. 1889. 21. 551.
10) Poggen. Ann. N. F. 37, 430. 1889.
11) Compt. rend. 1896. II. 252.
12) Zeitschrift f. phys. Chemie 33, 113.

gewissen Grade herunterdrücken läßt; ist dieser Punkt überschritten, so tritt bloße Wasserzersetzung ein.

Bei der Elektrolyse von Kaliumbutyrat und Isovalerianat sind die Verhältnisse hinsichtlich der Kohlenwasserstoffbildung ähnliche wie beim Propionat, nämlich ein Überwiegen der Olefine gegenüber den Paraffinen. Das Auftreten von Propylen ist schon von Bunge,[13]) das von Hexan von Petersen[14]) sichergestellt worden. Außerdem erhielt Hamonet[15]) beim buttersauren Salz bei Anwendung getrennter Elektroden neben Buttersäureisopropylester beträchtliche Mengen Isopropylalkohol, für dessen Entstehung er eine Wasseranlagerung an das Propylen annimmt. Im Widerspruche dazu steht der Nachweis von ausschließlich normalem Propylalkohol durch Greßly, erhalten bei der Elektrolyse von buttersaurem mit perchlorsaurem Natrium. Die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate machte es wünschenswert, hierin Aufklärung zu schaffen.

Durch einen im größern Maßstab angestellten Versuch wurde nachgewiesen, daß sowohl der Isopropylalkohol nach Hamonet als der normale Propylalkohol nach Greßly sich bildet. Bei letzterem ist sicher anzunehmen, daß er durch Hydroxylwirkung auf den elektrolytischen Rest entsteht, beim ersteren bleibt die Frage nach seiner Bildung offen. Man kann sich wie Petersen der Theorie von Hamonet anschließen oder wenigstens annehmen, daß sich das Propylen mit freien Ionen vereinigt. Doch läßt sich auch folgende Erklärung begründen. Die Verbindungen fettsaurer Salze mit höherer Kohlenstoffzahl besitzen, wie schon lange bekannt, eine ziemliche Beweglichkeit der Atome und das Bestreben, Isoverbindungen zu liefern, wo man die primären Körper erwarten sollte. So hat Erlenmeyer[16]) durch häufiges Erhitzen einer wässerigen Calciumbutyratlösung Calciumisobutyrat erhalten. (Vergl. auch hiezu Hutzler und V. Meyer.)[17])

[13]) J. russ. chem. Ges. 1889. 21, 554.
[14]) Zeitschrift f. phys. Chemie 33, 115.
[15]) Compt. rend. 1896. II. 252.
[16]) Lieb. Ann. 181, 126.
[17]) Bericht der chem. Ges. 30, 2519.

Butlerow[18]) und Linnemann[19]) haben ebenfalls Fälle beobachtet, in denen statt des primären ein sekundärer Propylalkohol entstanden ist. Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß eine derartige Umlagerung der Atome auch durch den Strom bewirkt wird.

Mit der Elektrolyse des Kaliumisovalerianats beschäftigen sich die grundlegende Arbeit Kolbes[20]) und eine Abhandlung von Petersen.[21]) Erstgenannter stellte dabei den ersten Grenzkohlenwasserstoff, das Diisobutyl, elektrolytisch her, außerdem einen Ester der Isovaleriansäure, nach Petersen Trimethylisovalerianat, und ein Butylen, welches nach demselben Forscher aus einem Gemisch von Isobutylen und β-Butylen bestehen soll. Petersen stellte schließlich die Anwesenheit eines tertiären Alkohols, des Trimetlylcarbinols, neben einer geringen Menge Aldehyd fest, ohne Isobutylalkohol nachweisen zu können, welcher nach Hofer entstehen sollte. Die Bildung des tertiären Alkohols erfolgt analog der des Isopropylalkohols beim buttersauren Salze, die des Aldehyds schreibt Petersen einer Oxydation des Isobutylens zu.

Da es mir gelang, bei der Elektrolyse von Kaliumisovalerianat mit Monokaliumcarbonat den Isobutylalkohol sicher nachzuweisen, so ist der obige Erklärungsversuch für die Entstehung des Aldehyds im Sinne der Oxydation des Alkohols widerlegt und gleichzeitig ein weiterer Beweis für die Allgemeinheit der Hoferschen Reaktion gegeben. Allerdings tritt dieselbe mit zunehmender Kohlenstoffzahl der Säure hinter der Bildung eines isomeren Alkohols zurück. Der Grund liegt, wenn wir die bei den einzelnen Säuren erhaltenen Resultate vergleichen, darin, daß bei den höheren Gliedern kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als beim Acetat. Was die Alkoholbildung im besonderen betrifft, so erfolgt sie beim Acetat am leichtesten, weil die Essigsäure einerseits leicht synthetisch reagiert, andererseits, weil von

18) Lieb. Ann. 145. 257.
19) Lieb. Ann. 161, 43.
20) Lieb. Ann. 69, 257.
21) Zeitschr. f. phys. Chemie 33, 295.

der Esterbildung abgesehen, nur zwei Reaktionsmöglichkeiten gegeben sind: die Vereinigung zweier elektrolytischer Reste zu Äthan oder eines Restes mit Hydroxyl zu Alkohol. Wird die Kohlenstoffkette länger, so tritt das Bestreben ein, teils in einfachere Verbindungen überzugehen, teils die Atome umzulagern. Der Grund hiefür liegt jedenfalls darin, daß sich die Produkte im Verhältnis des geringsten Energieaufwandes bilden, daß demnach am leichtesten das Olefin, dann der Alkohol, wenn die Bedingungen für denselben günstig, und endlich der gesättigte Kohlenwasserstoff gebildet wird, was auch in den Zersetzungsspannungen zum Ausdruck kommen dürfte.

Das Auftreten von Olefinen bei der Elektrolyse höherer Fettsäuren führte zu dem Gedanken, dieselben zur Alkoholbildung heranzuziehen. Angeregt wurde ich hierzu durch die Arbeiten von Hofmann und Sand[22]) über das Verhalten von ungesättigten Kohlewasserstoffen zu Mercurisalzen. Sie erhielten durch Einwirkung von Aethylen, Propylen und Butylen auf Quecksilbersalze Körper, welche durch die Halogenverbindungen gut charakterisierbar sind. Es gelang mir, diese Produkte auch auf elektrochemischem Wege zu erhalten und auf rein chemischem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Alkohol und Quecksilbersulfid zu zerlegen. Da es nicht im ursprünglichen Plane meiner Arbeit lag, wurde die Untersuchung darauf beschränkt, die Elektrolysenprodukte zu isolieren und als identisch mit den von Hofmann und Sand erhaltenen Substanzen nachzuweisen. Eine völlige Absorption des Olefins wurde nicht erreicht, doch ist nicht ausgeschlossen, daß durch entsprechende Anordnung der Apparate, durch Änderung der Stromstärke und Konzentration der angewandten Lösungen ein Punkt erreicht wird, bei welchem kein Kohlenwasserstoff gasförmig mehr auftritt, die Alkoholbildung also quantitativ verläuft.

[22]) Ber. d. chem. Ges. 33 I, 1340.

Experimenteller Teil.

Elektrolyse von Natriumacetat nach der Anordnung von Jahn.[23])

Wie in der Einleitung schon näher ausgeführt, hat Jahn bei der Elektrolyse einer neutralen, gesättigten Natriumacetatlösung eine gänzliche Oxydation eines Teiles der Essigsäure angenommen und die Verbrennungswärme derselben an der Hand dieser Reaktion berechnet. Hofer[24]) erklärte die Werte Jahns für illusorisch, da nach seinen Versuchen unter obigen Bedingungen kein Oxydationsvorgang stattfindet, und mehrere zur Kontrolle unter der von Jahn angegebenen Anordnung ausgeführte Bestimmungen bestätigen diese Behauptung.

Es wird in folgender Weise gearbeitet. Man elektrolysiert ungefähr eine Stunde lang eine bei 0^0 gesättigte Natriumacetatlösung bei 0,5 Ampère, mit Platinelektroden, ohne Diaphragma und unter Eiskühlung. Die entwickelten Gase leitet man zum Trocknen durch ein Chlorcalciumrohr und durch einen Liebigschen Kaliapparat zur Absorption der Kohlensäure. Der Wasserstoff und das Äthan werden im anschließenden Verbrennungsofen zu Wasser und Kohlensäure verbrannt. Im Gegensatz zu Jahn, welcher den Wasserstoff aus der Stromstärke berechnet, die sein Ampèremeter anzeigt, wird der Genauigkeit und Einfachheit wegen ein Kupfervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet und aus dem niedergeschlagenen Kupfer der entwickelte Wasserstoff berechnet. Der von der alkalisch gewordenen elektrolysierten Flüssigkeit aufgenommene Teil der Kohlensäure wird mit kohlensäurefreiem Ammoniak und Bariumchlorid

23) Poggend. Ann. N. F. 37, 422.
24) Lieb. Ann. 323, pag. 319.

als Bariumkarbonat gefällt. Nach dem Absitzen des Niederschlages im verschlossenen Kolben, Abfiltrieren und schwachen Glühen wägt man als Bariumkarbonat. Die Berechnung erfolgt nach der im theoretischen Teil abgeleiteten Formel. Zu Vergleichszwecken seien die Resultate, welche sich aus der Formel von Jahn berechnen würden, daneben gestellt.

Tabelle.

Versuche	I. Kupfer in gr	II. H (gr)	III. CO_2 (gr) aus C_2H_6	IV. C_2H_6 (gr)	V. H in ccm	VI. C_2H_6 in ccm	VII. $BaCO_3$
1.	0,6292	0,019836	0,6226	0,21225	221,5	158,4	1,5666
2.	0,6055	0,019088	0,5796	0,1976	213	147	1,3606
3.	0,5754	0,01814	0,5061	0,1725	202	128	1,3080
4.	0,5846	0,01843	0,5242	0,1788	206	133	1,3512

Versuche	VIII. CO_2 entspr. (g)	IX. CO_2 gasf. (gr)	X. Summe CO_2 (gr)	XI. CO_2 ber. $= (A + H)s$ (gr)	XII. CO_2 ber. $2A+\left(\frac{H-A}{2}\right)s$ gr.	XIII. Differ. bei Hofer (gr)	XIV. Differ. bei Jahn (gr)
1.	0,3499	0,4152	0,7651	0,7475	0,6846	— 0,0176	— 0,0805
2.	0,3039	0,3938	0,6977	0,7074	0,6426	+ 0,0097	— 0,0551
3.	0,2920	0,3587	0,6507	0,6485	0,5757	— 0,0022	— 0,0750
4.	0,3017	0,3656	0,6673	0,6661	0,5934	— 0,0012	— 0,0541

Zu der vorstehenden Tabelle sei hinzugefügt, daß die in der ersten Rubrik angegebenen Zahlen die am Voltameterblech niedergeschlagenen Kupfermengen bezeichnen, woraus sich nach dem Faradayschen Gesetz die äquivalenten, entbundenen Wasserstoffmengen berechnen (Spalte II). Dann folgt die durch Elementaranalyse aus dem Äthan erhaltene Kohlensäure (III.), welche auf ersteres zurückgerechnet wird (IV.). Die V. und VI. Abteilung ergeben aus den Ge-

wichtsmengen durch Division mit den spezifischen Gewichten des Wasserstoffs (0,00008955) und Äthans (0,00134) die entwickelten Volumen dieser Gase: H und A. Aus der Bariumkarbonatmenge ergibt sich das Gewicht der gelösten (VIII), aus der nächsten Spalte das der gasförmigen Kohlensäure. Die Summe ist unter X angegeben. Die Zahlen unter Spalte XI und XII ergeben die aus H und A berechneten Werte für die entwickelte Kohlensäuremenge nach den Formeln von Hofer und Jahn. Die letzten zwei Rubriken XIII und XIV bezeichnen die Differenz der aus obigen Formeln berechneten von der wirklichen Kohlensäuremenge (X).

Elektrolyse von Kaliumacetat in essigsaurer Lösung.

Als Elektrolysengefäß wird bei diesen und den folgenden Versuchen ein cylindrisches Glasgefäß benützt, welches mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Zwei kleine Öffnungen dienen zur Stromzuleitung durch in Glasröhren luftdicht eingeschlossene Platindrähte. Durch die dritte, weitere Öffnung führt ein ⊣ Rohr. Die seitliche Röhre leitet die Gase ab, welche noch durch eine Waschflasche streichen, um mitgerissene Alkoholdämpfe abzugeben; das obere, senkrechte Ende ist durch einen Gummischlauch luftdicht mit einer Bürette verbunden, durch welche zur Neutralisation von Zeit zu Zeit Säure zugegeben wird. Das Gefäß steht in fließendem Wasser, um die beträchtliche Erwärmung durch den Strom zu vermindern und eine konstante Temperatur zu erzielen. Da die lebhafte Gasentwicklung eine zirkulierende Bewegung im Elektrolyten hervorruft, ist es überflüssig, einen Rührer anzuwenden. Die Elektroden bestehen aus Platinblechen von 4,2 qcm und 8,4 qcm Oberfläche, letzteres ist Anode. Alle 10 Minuten wird durch Zufließenlassen von Eisessig die verbrauchte Säure ersetzt. Da nach Faraday 1 Ampèrestunde 2,23 g Essigsäure zersetzt, so ist bei einer Stromstärke von 2 Ampère alle 10 Minuten 0,7 ccm Eisessig (100%) zuzusetzen, um den Stromverbrauch zu decken.

Um den Verlauf der Elektrolyse zu beobachten, werden die Gase in Hempelschen Pipetten untersucht. Nach der Absorption der Kohlensäure, etwaiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe, des Sauerstoffs und Kohlenoxyds bleibt im Gasrest der Wasserstoff und der gesättigte Kohlenwasserstoff zurück. Zur leichteren Berechnung wurden meist 10 ccm desselben mit Luft explodiert und aus der Kontraktion und der Volumabnahme in der Kalipipette die Mengen der Gase ermittelt. Leider tritt, da zu der Untersuchung nur ein Bruchteil des Gasrestes verwendet werden kann, zugleich eine Vermehrung des Versuchfehlers ein.

Zu den Elektrolysen verwendet man normale Lösungen, deren Gehalt durch Ueberführung des Kaliumsalzes in Kaliumsulfat kontrolliert wird.

Tabelle I.

Molekulare Kaliumacetatlösung (150 ccm).
Stromdichte 25 Ampère, Stromstärke 2 Ampère, Spannung 8,5—9,0 Volt.
Zusatz von $^1/_{10}$ mol. Essigsäure (0,9 gr).

	I.	II.	III.	IV.	V.
O in %	1,1	0,2	0,5	0,3	0,4
CO %	0,5	0,3	0,6	0,5	0,6
$\frac{C_2H_6}{H}$	0,533	0,641	0,558	0,617	0,558

Tabelle II.

Molekulare Kaliumacetatlösung (150 ccm).
Stromstärke 2 Ampère, Spannung 8,5—9,0 Volt mit Zusatz von $\frac{2,5}{10}$ mol. Essigsäure (2,25 g).

	I.	II.	III.	IV.	V.
O %	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
CO %	0,6	0,7	0,8	0,5	0,4
$\frac{C_2H_6}{H}$	0,664	0,609	0,660	0,656	0,610

Tabelle III.

Molekulare Kaliumacetatlösung (150 ccm). Stromstärke 2,0 Ampère, Spannung 9,0 Volt mit $^{5}/_{10}$ molekularer Essigsäure (4,5 g).

	I.	II.	III.
O%	0,2	0,3	—
CO%	0,5	0,2	0,3
$\frac{C_2H_6}{H}$	0,638	0,644	0,648

Tabelle IV.

Molekulare Kaliumacetatlösung (150 ccm). Stromstärke 2,0 Amp., Spannung 9,0 Volt mit $^{10}/_{10}$ molekularer Essigsäure (9,0 g).

	I.	II.
O%	—	—
CO%	—	—
$\frac{C_2H_6}{H}$	0,646	0,650

Aus der Tabelle I erkennt man leicht, daß der Säuregrad von Einfluß ist auf das Verhältnis $\frac{C_2H_6}{H}$, denn in dem Maße, wie die Lösung neutral wird, verringert sich dieser Koeffizient. Vermehrter Säurezusatz hat, im Gegensatz zur alkalischen Lösung, außer der Abnahme von Sauerstoff und Kohlenoxyd, keine merkliche Veränderung der Zusammensetzung der Gase zur Folge. Die Kathode färbt sich infolge starker Kohlenstoffabscheidung ganz schwarz. Mit dieser Reduktionserscheinung hängt jedenfalls das bei geringer Säuremenge beobachtete Auftreten von Kohlenoxyd zusammen.

Da durch Destillation der elektrolysierten Rückstände keine nennenswerten Produkte zu isolieren waren, wurde eine Elektrolyse mit 50 Ampèrestunden unter Zusatz einer größeren Menge Eisessig und regelmäßigem Ersatz desselben

ausgeführt. Bei der Destillation nach vorhergehender Neutralisation waren keine nachweisbaren Elektrolysenprodukte zu erhalten, Methylacetat war nur durch seinen Geruch zu erkennen, mit Kaliumkarbonat ließ sich kein Methylalkohol aussalzen. Hiermit ist erwiesen, daß dieser Körper in saurer Lösung nicht entsteht und zugleich ist damit eine Bestätigung der für die Alkoholbildung aufgestellten Gleichung gegeben, nach welcher eine beträchtliche Hydroxylionenkonzentration vorhanden sein muß, wenn der Prozeß im Sinne einer Alkoholbildung verlaufen soll.

Elektrolyse von Kaliumpropionat mit Monokaliumkarbonat.

Um ein möglichst günstiges Ausbeuteverhältnis an Äthylalkohol zu erzielen, werden Gemische von Kaliumpropionat mit Monokaliumkarbonat verwendet und im früher beschriebenen Apparat elektrolysiert. Die von Zeit zu Zeit ausgeführten Gasanalysen sollen weniger den Zweck verfolgen, den Einfluß von verschiedenen Bedingungen auf die Zusammensetzung der Gase zu ermitteln, als die Absicht, aus den Zahlen die jeweilige Alkoholmenge zu berechnen. Die Berechnung erfolgt unter der Voraussetzung, daß die ganze Stromarbeit zu Prozessen verwendet wird, welche durch die Gasanalyse zu verfolgen sind. Unbedingt richtig ist diese Annahme nicht, denn der Strom wirkt, wie die Bildung von Aldehyd zeigt, auch oxydierend. Zur Ermittelung der Alkoholausbeute geht man von dem an der Kathode freiwerdenden Wasserstoff aus und bringt die entwickelte Äthylen-, Butan- und doppelte Sauerstoffmenge in Abzug, denn so oft ein Volumen Äthylen und Butan und durch Wasserzersetzung ein halbes Volumen Sauerstoff entsteht, wird je ein Volumen Wasserstoff entbunden. Die Differenz entspricht dem entstandenen Alkohol. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Zahlen drücken direkt die Volumprozente aus.

Das zu den Versuchen verwendete Kaliumpropionat wurde aus reiner Propionsäure hergestellt. Zur Entfernung überschüssigen Kaliumkarbonats kristallisiert man es aus heißem, absoluten Alkohol um, in welchem das Karbonat unlöslich ist.

Tabelle I.

25 Amp. Stromdichte, 2 Amp. Stromstärke, 10,5 Volt Spannung.
Molekulares Verhältnis $KC_3H_5O_2 : \frac{KHCO_3}{2} = 10:1$.
Volumen des Elektrolyten 132 ccm.

Zeit	% CO_2	% C_2H_4	% O	% CO	% H	% C_4H_{10}	% Alkohol
1/4 h	26,8	21,2	3,4	—	45,2	0,7	36,5
2 h	15,8	19,2	5,6	—	56,4	0,7	44,9
3 h	10,0	14,2	9,8	—	62,4	0,8	44,5
6 1/2 h	5,4	2,8	18,6	—	71,1	0,7	40,0
8 1/4 h	5,4	1,4	20,2	—	70,0	0,7	39,2

Tabelle II.

25 Amp. Stromdichte, 2 Amp. Stromstärke, 10,5 Volt Spannung.
Molekulares Verhältnis $KC_3H_5O_2 : \frac{KHCO_3}{2} = 10:5$.
Volumen des Elektrolyten 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
1/4 h	24,0	19,2	5,0	—	49,2	0,6	39,4
2 h	15,8	16,0	8,8	—	58,2	0,6	41,2
3 h	11,0	11,8	12,2	—	63,0	0,6	41,6
4 3/4 h	4,4	6,8	16,2	—	70,4	0,5	43,6
6 1/2 h	3,2	2,6	21,2	—	71,2	0,5	36,1
8 1/4 h	3,2	1,3	22,5	—	70,8	0,4	34,0

Tabelle III.

25 Amp. Stromdichte, 2 Amp. Stromstärke, 10,5 Volt Spannung.
Molekulares Verhältnis $KC_3H_5O_2 : \frac{KHCO_3}{2} = 10:10$.
Volumen des Elektrolyten 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
$^1/_4$ h	28,0	15,5	6,3	—	47,7	0,5	40,0
2 h	17,4	11,6	11,0	—	57,7	0,6	40,7
3 h	11,0	9,0	15,0	—	62,4	0,6	36,5
$6^1/_2$ h	2,2	2,0	23,2	—	69,7	0,4	30,0
$8^1/_4$ h	1,8	0,7	24,7	—	70,6	0,4	28,4

Diese Versuchsreihen zeigen, daß mit Steigerung des Kaliumbikarbonatgehaltes die Äthylenmenge sinkt, daß aber die Sauerstoffmenge außerordentlich steigt, so daß nach $8^1/_4$ h bei Versuchsreihe III beinahe die Hälfte der Stromenergie zur bloßen Wasserzersetzung verbraucht wird. Die Butanausbeute ist sehr gering und scheint durch Zunahme der Hydroxyljonen abzunehmen. Die folgenden Versuche zeigen, daß eine konzentriertere Kaliumpropionatlösung den Sauerstoffgehalt der Gase vermindert, die Äthylenmenge dagegen steigert.

Tabelle IV.

25 Amp. Stromdichte, 2 Amp. Stromstärke, Spannung 9,5 Volt.
Molekulares Verhältnis $2\ KC_3H_5O_2 : \frac{KHCO_3}{2} = 10:1$.
Volumen des Elektrolyten 110 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
$^1/_4$ h	27,0	26,4	1,1	—	43,7	0,8	32,8
2 h	19,4	24,6	2,3	—	52,0	0,8	42,3
3 h	16,0	22,8	3,3	—	56,7	0,8	46,7
$6^1/_2$ h	5,2	9,8	10,4	—	71,6	0,7	56,3
$8^1/_4$ h	4,0	9,3	11,7	—	72,0	0,7	53,6

Tabelle V.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 2 Amp., 9,5 Volt Spannung.
Molekulares Verhältnis 2 $KC_3H_5O_2 : \frac{KHCO_3}{2} = 10:5$.
Volumen des Elektrolyten 120 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
1/4 h	29,1	21,6	2,4	—	44,7	0,5	39,8
2 h	20,6	20,9	3,4	—	52,3	0,5	46,1
4 h	5,4	16,0	7,2	—	69,2	0,5	55,3
6 1/2 h	5,0	7,2	14,8	—	70,0	0,4	49,0

Tabelle VI.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 2 Amp., 10,5 Volt Spannung.
Molekulares Verhältnis 4 $KC_3H_5O_2 : \frac{KHCO_3}{2} = 10:1$.
Volumen des Elektrolyten 66 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
1/4 h	27,2	25,6	0,6	—	42,9	1,4	34,3
2 h	11,6	25,6	1,8	—	58,6	0,5	49,3
3 h	6,7	21,0	5,0	—	64,6	0,3	51,5
6 1/2 h	5,4	12,0	9,0	—	71,4	0,3	57,6
8 1/4 h	5,0	10,6	10,4	—	72,5	0,3	56,3

Am Schlusse ist Kaliumbikarbonat auskristallisiert. Die Alkoholausbeuten steigen, und zwar tritt ein Maximum um so schneller ein, je mehr Bikarbonat im Anfang zugesetzt wurde.

Bei den folgenden Versuchen werden die Stromdichten variiert. Da sich hiermit gleichzeitig die Spannung ändert, die als der Druck angesehen werden kann, mit dem Ionen an die Elektroden gepreßt werden, wäre es nicht ausgeschlossen, daß die Zersetzung in anderer Weise verlaufen würde.

Tabelle VII.

12,5 Ampère Stromdichte, 1 Ampère Stromstärke, 8,0 Volt Spannung.

Molekulares Verhältnis $KC_3H_5O_2 : KHCO_3 = 10:1$.

Volumen 110 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
1/4 h	24,6	23,8	3,8	—	45,3	0,6	29,3
2 1/4 h	15,0	21,4	4,2	—	59,4	0,3	49,3
3 h	13,4	19,0	5,0	—	60,7	0,3	51,7
5 h	13,6	15,0	7,9	—	62,9	0,3	50,7
6 h	10,0	12,4	9,8	—	67,1	0,3	51,8
7 h	6,0	10,0	13,0	—	68,2	0,4	46,6

Tabelle VIII.

Stromdichte 12,5 Ampère, Stromstärke 1 Ampère, 7,5 Volt Spannung.

Molekulares Verhältnis $2\,KC_3H_5O_2 : KHCO_3 = 10:1$.

Volumen 110 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
1/4 h	26,6	22,4	3,0	—	45,1	0,4	22,8
2 1/4 h	21,0	23,6	2,4	—	50,4	0,3	43,0
3 h	18,0	22,2	3,6	—	54,5	—	46,1
5 h	13,0	20,6	5,3	—	59,2	—	47,3
6 h	12,4	19,4	6,0	—	59,7	—	47,4
7 h	8,4	15,5	10,3	—	63,8	—	43,4

Die Alkoholausbeuten nehmen bei zunehmender Konzentration und niederer Stromdichte ab.

Tabelle IX.

12,5 Ampère Stromdichte, 1 Ampère Stromstärke, 7,5 Volt Spannung.
Molekulares Verhältnis $KC_3H_5O_2 : KHCO_3 = 10:5$.
Volumen 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
1/4 h	25,0	17,2	7,6	—	48,2	0,3	32,2
2 1/4 h	17,2	15,4	8,6	—	57,2	0,3	42,5
3 h	16,8	15,2	9,0	—	58,4	0,3	42,6
5 h	13,8	13,6	9,6	—	63,0	0,3	47,5
6 h	12,4	13,2	11,0	—	63,0	0,2	43,8
7 h	12,2	11,4	13,0	—	63,8	0,2	41,1

Bei Verminderung der Stromdichte ändert sich die Zusammensetzung der Gase nur mehr wenig.

Tabelle X.

Stromdichte 6,5 Ampère, Stromstärke 0,5 Ampère, 6,5 Volt Spannung.
Molekulares Verhältnis $KC_3H_5O_2 : KHCO_3 = 10:1$.
Volumen 110 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
2 1/4 h	15,8	20,8	4,9	—	56,2	0,3	45,0
3 h	9,4	20,8	6,0	—	61,9	0,3	46,5
5 h	9,6	21,2	6,0	—	63,2	0,3	46,9
6 h	12,6	19,6	6,0	—	60,1	0,3	46,9
8 1/4 h	5,6	17,4	8,4	—	68,6	0,3	49,9

Tabelle XI.

Stromdichte 6,25 Ampère, Stromstärke 0,5 Ampère, Spannung 5,5 Volt.
Molekulares Verhältnis $KC_3H_5O_2 : KHCO_3 = 10:2{,}5$.
Volumen 125 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
2¼ h	15,6	17,6	7,0	—	59,2	0,2	46,3
5 h	12,0	17,4	7,2	0,2	62,6	0,2	48,9

Tabelle XII.

Stromdichte 6,25 Ampère, Stromstärke 0,5 Ampère, Spannung 5,0 Volt.
Molekulares Verhältnis $KC_3H_5O_2 : KHCO_3 = 10:5$.
Volumen 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_2H_4	O	CO	H	C_4H_{10}	C_2H_5OH
2¼ h	15,4	15,2	7,8	—	59,8	—	48,5
5 h	12,4	14,4	10,0	—	61,9	—	44,4
7¼ h	10,8	13,6	10,8	0,4	63,5	0,2	44,2

Das Maximum der Alkoholbildung rückt bei den letzten drei Versuchsreihen zeitlich vor, je mehr der Hydroxylionengrad erhöht wird; doch ändern sich die Ausbeuten nicht. Es geht aus diesen zahlreichen Versuchen zunächst hervor, daß bei der Elektrolyse von Kaliumpropionat mit Monokaliumkarbonat unter günstigen Verhältnissen eine Alkoholausbeute von ungefähr 50 Proz. erzielt wird, das Propionat also eine weit geringere Fähigkeit zur Alkoholbildung besitzt als das Acetat. Die Bildung von Butan tritt sehr zurück, die von Äthylen läßt sich wohl bedeutend verringern, aber zugunsten des Alkohols nur bis zu einem gewissen Grade, dann erfolgt direkte Wasserzersetzung.

Es erübrigt noch den Alkohol aus den elektrolysierten Rückständen zu isolieren. Zu diesem Zwecke wird unter Zusatz von Kochsalz (Kaliumkarbonat begünstigt die Entstehung von Crotonaldehyd) so lange destilliert, bis mit Na Cl eine Trennung in zwei Schichten erfolgt. Mit feuchtem Silberoxyd entfernt man den Aldehyd und trocknet das Destillat mit geglühtem Kaliumkarbonat; es siedet dann bei 77,5°, dem Äthylalkohol entsprechend.

Elektrolyse von Kaliumbutyrat mit Monokaliumkarbonat.

Durch Änderung der Stromdichten und Konzentration der Lösungen wird in ähnlicher Weise wie beim vorigen Salze die günstigste Bedingung für die Alkoholbildung ermittelt. Die Berechnung aus den Gasanalysen ist die gleiche, wie oben angegeben; doch sind die Zahlen etwas zu hoch, weil ein Teil des Hexans im Elektrolyten zurückbleibt.

Tabelle I.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 2 Amp., Spannung 12,5 Volt.
Molekulares Verhältnis $C_4H_7O_2K : KHCO_3 = 10:1$.
Volumen 110 ccm.

Zeit	CO_2	C_3H_6	O	CO	H	C_6H_{14}	C_3H_7OH
1 h	19,4	22,2	0,4	—	57,3	—	59,9
4 h	6,4	7,4	11,6	—	72,9	0,2	57,7
7 h	6,0	2,0	18,6	0,4	69,9	0,2	43,6

Tabelle II.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 2 Amp., Spannung 9,0 Volt.
Molekulares Verhältnis $C_4H_7O_2K : KHCO_3 = 10:5$.
Volumen 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_3H_6	O	CO	H	C_6H_{14}	C_3H_7OH
$\frac{1}{2}$ h	33,2	14,6	1,9	—	48,8	—	62,3
$1\frac{1}{2}$ h	20,0	10,6	7,8	0,2	60,2	—	56,5
$2\frac{3}{4}$ h	14,0	10,4	9,8	—	65,8	0,2	54,1

Tabelle III.

Stromdichte 25 Ampère, Stromstärke 2 Ampère, Spannung 9,0 Volt.

Molekulares Verhältnis $C_4H_7O_2K : KHCO_3 = 10:10$.

Volumen 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_3H_6	O	CO	H	C_6H_{14}	C_3H_7OH
1/4 h	35,8	12,6	4,4	—	45,8	—	53,3
1/2 h	26,8	12,4	6,4	—	54,4	—	53,6
1 1/2 h	25,0	10,8	7,8	—	54,7	—	51,7

Tabelle IV.

Stromdichte 25 Ampère, Stromstärke 2 Ampère, Spannung 9,0 Volt.

Molekulares Verhältnis $2\ C_4H_7O_2K : KHCO_3 = 10:5$.

Volumen 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_3H_6	O	CO	H	C_6H_{14}	C_3H_7OH
1/2 h	32,2	19,4	0,8	—	45,2	1,7	49,8
1 h	26,2	19,2	0,8	—	50,0	1,8	54,8
2 h	27,0	16,8	0,8	—	53,2	0,7	64,1
3 h	26,2	13,2	1,4	0,2	57,8	0,6	71,3
4 h	22,3	11,2	4,1	0,2	61,0	0,6	67,3
6 1/2 h	8,0	3,8	15,6	—	72,5	0,7	50,7
7 1/2 h	4,0	3,0	20,4	—	71,1	0,2	38,1

Die Zahlen zeigen, daß die Buttersäure leichter synthetische Reaktionen eingeht als die Propionsäure und daß auch die Alkoholausbeute gestiegen ist. Betreffs des Auftretens von Hexan und Propylen sei auf die ähnlichen Verhältnisse beim propionsauren Salz verwiesen.

Tabelle V.

Stromdichte 12,5 Amp., Stromstärke 1 Amp., Spannung 7,0 Volt.
Molekulares Verhältnis $C_4H_7O_2K : KHCO_3 = 10:1$.
Volumen 110 ccm.

Zeit	CO_2	C_3H_6	O	CO	H	C_6H_{14}	C_3H_7OH
3/4 h	31,6	19,0	0,6	—	47,8	0,8	56,1
2 1/2 h	27,2	15,4	0,8	0,2	54,1	0,3	68,0
3 1/2 h	20,0	14,8	2,2	0,2	62,2	0,2	68,8
5 1/4 h	14,0	10,6	7,6	—	66,6	0,3	60,8
6 h	6,4	7,5	10,9	—	74,6	—	60,7

Die bei den Elektrolysen erhaltenen Flüssigkeitsmengen, die nach Ester riechen, werden destilliert. Die Destillate enthalten, wie die Jodoformreaktion zeigt, Alkohol. Da jedoch die so gewonnenen Alkoholmengen nicht ausreichen, um die Frage nach der Konstitution des entstandenen Propylalkohols zu lösen, werden durch einen Versuch im größeren Maßstab genügende Quantitäten hergestellt. Als günstiges Verhältnis wird eine doppelt normale Kaliumbutyratlösung verwendet und die Elektrolyse in einem Gefäß mit größeren Elektroden ausgeführt. Da die Alkoholmenge bei einem gewissen Grade der Alkalität rasch fällt, vermindert man sie nach einiger Zeit durch den Zusatz freier Buttersäure.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 11,5 Amp., Spannung 8,9 Volt.
Molekulares Verhältnis $2\,C_4H_7O_2K : KHCO_3 = 10:5$.
Volumen 940 ccm.
Nach 6 1/2 h 20 ccm Buttersäure zugegeben.

Zeit	CO_2	C_3H_6	O	CO	H	C_6H_{14}	C_3H_7OH
20 Min.	33,2	19,6	0,6	—	44,5	1,7	49,4
2 h	28,9	16,0	0,7	—	52,9	0,7	65,8
3 h	26,7	12,6	1,6	—	57,7	0,2	72,2
4 h	21,4	11,2	4,4	0,2	61,9	0,1	67,5
7 1/2 h	15,2	9,3	8,8	—	65,8	—	59,1

Nach zehnstündiger Dauer unterbricht man die Elektrolyse und destilliert solange, bis keine Schlieren im Kühlrohr mehr zu sehen sind. Der Rückstand hat sich gebräunt und riecht nach Aldehyd. Die Flüssigkeit in der Vorlage ist trübe durch ungelöstes Hexan und besitzt starken Estergeruch. Wenn genügende Konzentration erreicht ist, werden die Alkohole mit Kaliumkarbonat ausgesalzen und die obere, alkoholische Schicht durch Destillation in eine Fraktion von 50^0—84^0 und eine von 84^0—100^0 mit ungefähr 10 g in beiden Teilen geschieden. Zurück bleibt im Kolben ein esterartig riechender, harziger Körper, der jedenfalls Isopropylbutyrat vom Siedepunkt 128^0 enthält; doch ist die Menge desselben so gering, daß es nicht unzersetzt destilliert werden kann.

Welcher Alkohol in den beiden obigen Fraktionen vorhanden, ist nicht durch die Feststellung der Siedepunkte zu ermitteln, da dieselben zu nahe beieinander liegen und stets Gemische übergehen können.

Zur vorläufigen Prüfung eignet sich das Verhalten des normalen und sekundären Propylalkohols gegen eine kalt gesättigte Chlorcalciumlösung. Ersterer mischt sich nicht damit, sondern es bilden sich zwei Schichten, letzterer mischt sich bei gewöhnlicher Temperatur und scheidet sich beim schwachen Erwärmen wieder ab. Ein in diesem Sinne angestellter Versuch läßt auf die Anwesenheit beider Alkohole schließen. Eine korrekte Lösung der Frage nach der Art der entstandenen Alkohole erfolgt durch die Oxydation derselben und die Untersuchung der entstandenen Produkte. Durch Behandeln mit Chromsäure entsteht aus dem normalen Alkohol Propionaldehyd und Propionsäure; der sekundäre Alkohol geht dabei in Aceton über. Diese beiden Endprodukte sind leicht voneinander zu trennen und nachzuweisen.

Die Fraktion 50^0—84^0 wurde nach Lieben und Zeisel[25]) oxydiert, indem man in die fast siedende, alkoholische Flüssigkeit das Chromsäuregemisch eintropfen läßt und noch einige Zeit destilliert, um die durch weitergehende Oxydation entstandene Säure mit Wasserdämpfen überzutreiben. Die Vor-

[25]) Wiener Monatshefte 4, 14.

lage kühlt man mit Eis, um Verluste an leicht flüchtigem Aldehyd zu vermeiden.

Sein Vorhandensein erkennt man an dem scharfen, beklemmenden Geruch. Unter häufigem Umschütteln wird das Destillat mit so viel feuchtem Silberoxyd behandelt, bis der Aldehydgeruch allmählich verschwunden ist und ein glänzender Silberspiegel sich gebildet hat. Das Silberoxyd hat den Aldehyd zur Säure oxydiert und ein schwer lösliches Silbersalz gebildet; vorhandenes Aceton bleibt unverändert. Das Salz zersetzt man mit Natriumkarbonat in das entsprechende Natriumsalz und filtriert es, weil es leicht löslich ist, vom ausgeschiedenen Silber und Silberoxyd ab. Das Filtrat wird destilliert. Es gehen unzersetzte Alkohole, das Hexan und Acton über; im Rückstand bleibt das fettsaure Natriumsalz.

Znnächst wurde die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit untersucht. Man konzentriert sie durch mehrmalige Destillation unter Eiskühlung der Vorlage und salzt mit Kaliumkarbonat aus. Die abgehobene alkoholische Schicht wird mit einer stark konzentrierten Natrumbisulfitlösung versetzt. Unter Erwärmung erhält man einen Kristallbrei, der auf Aceton schließen läßt. Ein Beweis dafür liegt darin, daß eine Probe mit 3 proz. Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und mit o-Nitrobenzaldehyd etwas erwärmt, beim Schütteln blaue Flocken von Indigo ausscheidet. Der Hauptteil der Bisulfitverbindung wird von überschüssigem Alkohol und Hexan durch alkoholfreien Äther getrennt, der Kristallbrei mit Kaliumkarbonatlösung zersetzt und in einem Fraktionskölbchen destilliert. Das übergehende Destillat ist Aceton, denn wenn es mir auch nicht gelang, den Siedepunkt sicher festzustellen, wegen der geringen verfügbaren Menge, so zeigt das Produkt den spezifischen Geruch dieses Körpers und gibt mit o-Nitrobenzaldehyd in alkalischer Lösung Indigo.

Es erübrigt noch die Untersuchung des bei der Destillation zurückgebliebenen Natriumsalzes. Man zersetzt es mit syrupöser Phosphorsäure und destilliert die Fettsäure über. Da zur Analyse der fettsauren Salze die Silbersalze sich am besten eignen, wird im sauren Destillat Silberoxyd

aufgelöst, auf ca. 50° erwärmt, von ungelöstem Oxyd abfiltriert und vor Licht geschützt im Vaccum über Chlorcalcium verdunstet. Beim raschen Eindampfen scheidet sich Silber aus. Das Silbersalz wird durch Umkristallisieren noch gereinigt und dann analysiert.

Gewicht des Silbersalzes 0,1268 g
„ „ Silbers 0,0758 g
entsprechend 59,78 Proz. Ag.

Für das Silberpropionat berechnet sich 59.66 Proz.; es liegt demnach zweifellos Propionsäure vor.

Bei der zweiten Fraktion von 84°—100° erhält man durch das oben beschriebene Verfahren einerseits mit saurem Natriumsulfit eine kristallinische Verbindung, welche nach der gründlichen Entfernung des Alkohols mit alkoholfreiem Äther die charakteristische Jodoformreaktion gibt.

Andrerseits wurde als Verbesserung der obigen Arbeitsmethode aus der durch Phosphorsäure freigemachten Fettsäure mit Natriumkarbonat zuerst das Natriumsalz hergestellt, zur Trockne eingedampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen, eingedampft und das in möglichst wenig Wasser gelöste Salz mit einer unzureichenden Menge Silbernitrat als käsiges Silbersalz ausgefällt. Ist ein Überschuß an Silbernitrat vorhanden, so hüllt der ausfallende Niederschlag leicht einen Teil desselben ein. Man saugt rasch ab, deckt etwas mit Wasser, trocknet auf einem Tonteller und analysiert das Salz, indem man es langsam im Porzellantiegel erhitzt, wodurch es in metallisches Silber übergeführt wird.

Substanzmenge 0,2169 g
Gewicht des Silbers 0,1297 g
entprechend 59,79 Proz. Ag.

Der Nachweis des Acetons bestätigt einerseits die Angaben von Hamonet, nach welchen bei der Elektrolyse von Kaliumbutyrat Isopropylalkohol entsteht, andrerseits ist die Analyse des fettsauren Silbersalzes ein Beweis für die Bildung von normalem Propylalkohol bei Elektrolyse obigen Salzes in alkalischer Lösung. Die Entstehung des letzteren ist ein weiterer Beweis für die Annahme, daß die Vereini-

gung von Hydroxyl mit dem elektrolytischen Rest eine allgemeine Reaktion der fettsauren Salze ist.

Von Interesse ist es ferner zu untersuchen, in welchem Mengenverhältnis die Alkohole hierbei entstehen.

Zu diesem Zwecke wird die vorige Elektrolyse wiederholt. Bei der reichlichen Gasentwicklung hat man Sorge zu tragen, daß mit den Gasen keine Alkoholdämpfe entweichen. Die Gase streichen deshalb zunächst durch eine mit Wasser gefüllte Woulfsche Flasche und dann durch zwei Rieseltürme, welche mit Glasperlen gefüllt sind und in denen, dem Gasstrom entgegen, Wasser niedertropft. Wegen der Kohlensäureabsorption ändert sich das Verhältnis der Gase zu einander etwas, woraus die Abweichung von den früheren Gasanalysen zu erklären ist.

Die Elektrolyse dauert zehn Stunden. Am Anfang der fünften Stunde setzt man 13 g konzentrierte Buttersäure zu und wiederholt dieses stündlich. Die Zugabe geschieht durch ein Trichterrohr, das mit Quetschhahn verschlossen wird.

Stromdichte 25 Ampère, Stromstärke 11,5 Ampère, Spannung 8,5 Volt.

Molekulares Verhältnis $2\,C_4H_7O_2K : KHCO_3 = 10:5$.

Ursprüngliches Volumen 750 ccm.

Zeit	CO_2	C_3H_6	O	CO	H	C_6H_{14}	C_3H_7OH
1/4 h	39,3	17,1	0,3	—	37,8	2,6	46,3
3 h	21,4	16,4	1,4	—	58,4	0,8	65,8
4 h	17,6	13,8	4,0	—	64,4	0,4	65,5
5 h	20,4	12,8	4,4	—	62,2	0,3	64,8
6 h	23,8	14,4	2,6	—	58,4	—	66,4
6 1/4 h	29,8	13,6	1,4	—	54,5	—	69,9
7 h	24,2	13,2	2,2	—	59,2	0,3	69,8
8 h	22,4	12,2	2,8	—	61,4	0,4	70,4
8 3/4 h	26,4	11,8	2,7	—	58,5	0,2	70,3
9 h	28,4	14,8	0,8	—	56,0	0,2	70,4
10 h	23,4	12,8	2,0	—	59,3	0,2	71,3

Der stündliche, theoretische Verbrauch an Buttersäure berechnet sich aus den Gasanalysen in folgender Weise:

Zwischen der dritten und vierten Stunde wurde Buttersäure verbraucht:

a) zur Hexanbildung 0,04 g bei 1,2 Proz. Hexan (angenommen ist, daß die Hälfte gasförmig entweicht) aus den Gleichungen berechnet:

$$2.88 : 63 = x : 1{,}18$$
$$100 : 1{,}2 = 3{,}3 : y,$$

b) zur Propylenbildung 0,25 g, berechnet aus den Gleichungen: $88 : 63 = x : 1{,}18$ und
$$100 : 15{,}1 = 1{,}65 : y,$$

c) zur Alkoholbildung: 1,08 g, berechnet aus den zwei Gleichungen: $88 : 63 = x : 1{,}18$ und
$$100 : 65{,}65 = 1{,}65 : y.$$

Durch diese drei Prozesse werden 1,37 g Buttersäure pro 1 Ampèrestunde zersetzt, im vorliegenden Falle bei 11,5 Ampère 15,8 g Buttersäure, welche stündlich zu ersetzen sind. Tatsächlich genügt jedoch ein geringerer Säurezusatz, woraus zu schließen ist, daß der Strom noch zu Nebenprozessen verbraucht wird, deren Verlauf aus den Gasanalysen nicht ersichtlich ist.

Nach langwierigen Destillationen und unter Kühlung der Vorlage mit Eis werden aus den elektrolysierten Salzlösungen 45,5 g Alkohol isoliert. Um zu erfahren, in welchem Verhältnisse die beiden isomeren Alkohole entstanden sind, destilliert man unter Anwendung eines Fraktionsaufsatzes und erhält eine ziemlich scharfe Grenze bei 82^0 mit 34 g hauptsächlich Isopropylalkohol und eine solche bei 97^0—98^0 mit 11,5 g normalem Propylalkohol. Im Rückstand bleiben Spuren eines Esters, dessen Bildung bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung sehr hintangehalten wird.

Da eine Probe der elektrolysierten Destillatrückstände mit Jod einen Niederschlag gibt, wurde versucht, die zurückgebliebene Alkohol- (und Aldehyd-) Menge durch Überführung in Jodoform zu bestimmen. In der Literatur findet sich keine Angabe über den quantitativen Nachweis auf diese

Art, nur Lieben[26]) erwähnt, Versuche in dieser Richtung anstellen zu wollen, scheint diese aber nicht ausgeführt zu haben. Infolge des hohen Molekulargewichts des Jodoforms fallen Fehler, welche durch die Flüchtigkeit desselben schwer zu umgehen sind, weniger ins Gewicht, so daß die Methode zu einer ungefähren Bestimmung ganz gut brauchbar ist. Ein abgemessener Teil des Destillats wird mit Kalilauge und Jodlösung versetzt und einige Zeit in einem verschlossenen, bis oben gefüllten Kolben stehen gelassen. Nach einiger Zeit wird auf ein gewogenes Filter filtriert und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und gewogen. Die erhaltene Jodoformmenge (2,6 g) ist jedoch infolge ihrer geringen Menge ohne Einfluß auf die oben angegebenen Alkoholausbeuten.

Elektrolyse von Kaliumisovalerianat mit Monokaliumkarbonat.

Bei der Untersuchung des Kaliumisovalerianats wird in ähnlicher systematischer Weise verfahren wie bei den beiden vorhergehenden Salzen. Der Fortgang der Elektrolyse wird durch die Analyse der Gase geprüft. Doch hat dieselbe, da der Grenzkohlenwasserstoff als Öl zurückbleibt, zur Berechnung der Alkoholmenge nur annähernden Wert und soll eher dazu dienen, ein vergleichendes Bild vom Verlauf des Prozesses zu geben.

Tabelle I.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 2 Amp., Spannung 14,5 Volt.
Molekulares Verhältnis $C_5H_9O_2K : KHCO_3 = 10:1$.
Volumen 165 ccm.

Zeit	CO_2	C_4H_8	O	CO	H	Synth. Prod.
3/4 h	27,5	18,8	0,8	—	52,9	61,4
2 h	22,7	11,7	1,4	—	64,2	77,4
3 h	19,2	6,5	6,6	0,2	67,0	70,6

Die Ölabscheidung im Elektrolyten ist ganz beträchtlich.

[26]) Supplem. Lieb. Ann.

Tabelle II.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 2 Amp., Spannung 15,0 Volt.
Molekulares Verhältnis $C_5H_9O_2K : KHCO_3 = 10:5$.
Volumen 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_4H_8	O	CO	H	Synth. Prod.
3/4 h	30,7	14,3	1,0	0,2	53,8	69,7
2 h	24,3	5,9	5,8	0,6	62,1	71,8
3 h	8,0	3,9	13,3	1,0	73,8	58,7

Tabelle III.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 2 Amp., Spannung 15,0 Volt.
Molekulares Verhältnis $2(C_5H_9O_2K) : KHCO_3 = 10:1$.
Volumen 165 ccm.

Zeit	CO_2	C_4H_8	O	CO	H	Synth. Prod.
3/4 h	31,0	21,2	0,6	—	47,2	52,5
2 h	22,0	22,2	0,5	—	55,3	58,1
3 h	17,2	19,4	0,6	—	62,4	66,9

Tabelle IV.

Stromdichte 25 Amp., Stromstärke 2 Amp., Spannung 14,5 Volt.
Molekulares Verhältnis $2(C_5H_9O_2K) : KHCO_3 = 10:5$.
Volumen 150 ccm.

Zeit	CO_2	C_4H_8	O	CO	H	Synth. Prod.
3/4 h	32,6	19,7	0,4	—	47,3	56,6
2 h	21,3	18,2	0,5	—	60,4	68,2
3 h	23,3	9,1	2,2	0,2	64,2	78,9

Tabelle V.

Stromdichte 12,5 Amp., Stromstärke 1 Amp., Spannung ? Volt.
Molekulares Verhältnis $C_5H_9O_2K : KHCO_3 = 10:1$.
Volumen 165 ccm.

Zeit	CO_2	C_4H_8	O	CO	H	Synth. Prod.
3/4 h	22,4	18,8	2,4	—	55,7	57,6
2 h	23,6	18,6	2,0	—	55,0	58,9
3 h	20,6	16,6	1,2	0,4	59,5	68,1
5 1/2 h	19,2	11,2	1,4	0,4	66,0	78,8

Wie schon oben erwähnt, so scheidet sich auch bei den späteren Versuchen bei längerer Dauer der Elektrolyse eine bedeutende Ölschicht über der Flüssigkeit ab, ferner ist aus den Resultaten der Gasanalyse ersichtlich, daß die Neigung zu synthetischen Reaktionen, welche beim Propionat sehr gering war, beim Butyrat sich steigerte, beim Isovalerianat eine ganz beträchtliche ist.

Daß bei den ausgeführten Versuchen tatsächlich ein Alkohol entstanden ist, geht aus folgender Probe hervor. Wenn man das abgehobene Öl längere Zeit mit gepulvertem Chlorcalcium stehen läßt, die Lösung mit alkoholfreiem Äther entfernt und den Rückstand in einem Kölbchen mit Wasser destilliert, so gibt die Flüssigkeit in der Vorlage die Jodoformreaktion. Doch ist bei der geringen Substanzmenge keine weitere Prüfung möglich. Da, wie frühere Arbeiten zeigen, bei der Elektrolyse eine ziemliche Anzahl von Körpern entsteht und die Schwierigkeit der Untersuchung dadurch wächst, handelt es sich zunächst darum, größere Mengen Material herzustellen:

Stromdichte 25 Ampère, Stromstärke 11,5 Ampère, Spannung 10,6 Volt.
Molekulares Verhältnis $C_5H_9O_2K : KHCO_3 = 10:1$.
Anfängliches Volumen 770 ccm.
Apparat und Kühlvorrichtung wie schon früher angegeben.

Zeit	CO_2	C_4H_8	O	CO	H	Synth. Prod.
3/4 h	23,8	20,2	1,0	—	55,0	59,6
2 h	17,9	13,1	2,2	0,2	66,6	73,7
2 1/2 h	15,4	9,0	3,4	0,4	71,8	77,9
3 h	10,0	6,4	8,8	0,6	73,2	67,2
4 h	23,2	10,2	6,8	0,2	59,6	60,1
5 h	37,0	16,8	0,4	—	45,8	61,5
6 h	28,2	11,0	1,2	0,4	59,2	77,3
7 h	10,4	6,6	8,5	0,7	72,3	67,3
8 h	28,4	12,0	2,8	0,2	55,5	68,3
9 h	39,4	15,4	0,6	—	45,0	63,1

Zeit	CO_2	C_4H_8	O	CO	H	Synth. Prod.
10 h	26,4	10,4	1,0	0,6	60,8	79,6
12 h	24,6	11,2	0,8	1,0	62,4	79,5
14 h	24,2	10,8	1,4	0,5	62,3	78,2
16 h	18,6	11,5	1,5	0,3	68,1	78,7
20 h	18,5	12,1	2,0	0,6	67,5	76,1

Die stündlich verbrauchte Säure wird aus den drei Gasanalysen der zweiten bis dritten Stunde berechnet. Der Zusatz (18,4 g) erfolgt nach dem Schema:

Am Ende der $3^1/_2$. Stunde 20 ccm
" " " $4^1/_2$. " 30 "
" " " $7^1/_2$. " 25 "
" " " $8^1/_2$. " 25 "

Nach zehn Stunden wird die angesammelte Ölschicht abgehoben und das Volumen von 870 ccm wieder auf 700 ccm gebracht. Nun setzt man jede halbe Stunde 12,5 ccm konz. Isovaleriansäure zu bis zur 20. Stunde. Die Gasanalysen zeigen, daß der Prozeß ziemlich konstant wird. Man darf nicht direkt nach der Neutralisation Gas zur Analyse entnehmen, weil die Kohlensäure (wie die Zahlen nach der fünften und neunten Stunde zeigen) sonst überwiegt. Deshalb werden von Zeit zu Zeit Kohlensäurebestimmungen ausgeführt und erst dann, wenn ihre Menge normal ist, Gas zur vollständigen Untersuchung entnommen. Es berechnet sich aus den obigen Analysen eine durchschnittliche Ausbeute an synthetischen Produkten von ca. 73 Proz., eine Zahl, welche als sehr günstig angesehen werden kann.

Durch diese im größeren Umfang ausgeführte Elektrolyse wurde an Öl 35,5 g und an alkoholischen Produkten 50 g gewonnen; bei einem in derselben Weise wiederholten zweiten Versuch 37 g Öl und 47 g Alkohol.

Die Untersuchung der Elektrolysenprodukte zerfällt in die des Öles und des wässerigen Destillats.

Letzteres besitzt starken Aldehydgeruch und wird zunächst der Aldehyd mit Natriumbisulfit abgeschieden. Im Überschuß desselben löst sich die kristallinische Verbindung

wieder auf und bildet eine wässerige Schicht, welche leicht vom Öl getrennt werden kann. Die Weiterverarbeitung geschieht in der Weise, daß erstere mit Kaliumkarbonat zersetzt und der Aldehyd überdestilliert wird. Im Destillat wird er mit feuchtem Silberoxyd zur Säure oxydiert, mit Natriumkarbonat das leicht lösliche Natriumsalz hergestellt und nach dem Reinigen mit absolutem Alkohol mit einer unzureichenden Menge Silbernitrat als weißes käsiges Silbersalz gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man Blättchen, welche für das Silberisobutyrat charakteristisch sind. Die Analyse bestätigt, daß dieser Körper vorliegt:

0,1536 g Substanz geben beim Erhitzen 0,0856 g Ag, entsprechend 55,73 % Ag.

Für das Silberbutyrat berechnet sich 55,38 % Ag.

Das Öl enthält verschiedene Substanzen, denn es besitzt keinen einheitlichen Siedepunkt. Durch oftmalige, fraktionierte Destillation glückte es nicht, Produkte mit einem festen, konstanten Siedepunkt zu isolieren. Aus 50 g Ausgangsmaterial wurden folgende Fraktionen erhalten:

75°— 83°	8 g	120°—130°	2,8 g
83°— 90°	1 g	130°—145°	— g
90°—100°	2 g	145°—155°	2,7 g
100°—106°	2,5 g	155°—165°	4,5 g
106°—110°	4,1 g	165°—168°	6,7 g
110°—120°	4,0 g	über 168°	3,2 g

Die Destillate unter 100° riechen alkoholisch, dann folgen nicht entwirrbare Gemische von Kohlenwasserstoff und Ester; die Fraktion 165°—168° enthält den letzteren jedenfalls ziemlich rein. Über 168° und im Rückstand befinden sich harzige, brenzlich riechende Körper von saurer Reaktion, welche nicht näher untersucht werden konnten.

Die unter 100° siedenden Teile werden mit dem wässerigen Destillate vereinigt, die Fraktion 165°—168° stellt sicherlich das Trimethylisovalerianat von Petersen dar, weil es den konstanten Siedepunkt desselben und scharf ausgesprochenen Estergeruch besitzt, so daß die Untersuchung auf die Destillate von 100°—165° beschränkt wurde. Die

darin gelösten Alkohole scheidet man als Chlorcalciumverbindung ab, saugt nach einiger Zeit die Flüssigkeit ab und verseift dieselbe. Da hierzu keine alkoholische Lösung benutzt werden darf, weil man den entstandenen Alkohol untersuchen will, wird die Verseifung mit festem Kali unter Zugabe einer Spur Wasser vorgenommen. Der Prozeß dauert, da der Ester im Wasser unlöslich ist, entsprechend lange Zeit und wird durch Erwärmen und Schütteln beschleunigt. Als der Geruch nach Ester nicht mehr zu bemerken war, wurde destilliert. In der Vorlage befindet sich der Kohlenwasserstoff und der entstandene Alkohol. Zurück bleibt als Kalisalz die Säure des Esters. Mit Kohlensäure wird die überschüssige Kalilauge neutralisiert und das Silbersalz in der oben beschriebenen Weise daraus hergestellt und analysiert.

Substanzmenge 0,5095 g
Erhaltenes Silber 0,2621 g
entsprechend 51,4 % Ag.

Das Silbersalz der Valeriansäure enthält 51,7 Proz. Ag, obige Analyse stimmt demnach auf diese Säure.

Im Destillat wird der Alkohol an Chlorcalcium gebunden, längere Zeit stehen gelassen und durch Absaugen und Auswaschen mit alkoholfreiem Äther die reine Alkoholchlorcalciumverbindung hergestellt. Setzt man hierauf Wasser zu, wobei ziemliche Erwärmung eintritt, und destilliert, so erhält man nach der üblichen Konzentration mit Kaliumkarbonat einen Alkohol vom Siedepunkt 80°, dem Hydrat des Trimethylcarbinols entsprechend. Aus der Feststellung der beiden Komponenten des Esters ergibt sich, daß nicht Isobutylisovaleriansäureester, sondern nur Trimethylcarbinolisovalerianat entstanden ist.

Aus der ätherischen, den Kohlenwasserstoff enthaltenden Lösung entfernt man durch Abdestillieren den Äther, wobei eine petrolartig riechende, ölige Flüssigkeit zurückbleibt. Sie siedet bei 107°—108°, dem Siedepunkt des sekundären Oktans.

Was die quantitativen Mengen der entstandenen Produkte betrifft, so ist, im Gegensatz zu Petersen, bei der Ausführung der Elektrolyse mit Monokaliumkarbonat ein

bedeutendes Überwiegen des Esters gegenüber dem Diisobutyl festzustellen.

Das aus der wässerigen, elektrolysierten Salzlösung isolierte alkoholische Produkt wird durch Fraktionieren zu trennen versucht. Doch gelingt es nicht, Substanzen mit konstantem Siedepunkt dabei zu bekommen, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil ein schwer trennbares Gemisch zweier Alkohole vorliegt. Es lassen sich unterscheiden:

1. Destillate von starkem Aldehydgeruch:

60°—77°	10 g
77°—82°	36 g

2. Stark alkoholisch riechende Destillate:

83°— 87°	0,5 g	97°—100°	2,9 g
87°— 93°	0,3 g	100°—103°	4,7 g
93°— 97°	5,3 g	103°—110°	11,0 g

3. Esterartig riechende Körper:

über 110°	3,5 g

Der über die vorliegenden Produkte aufschlußgebende Gang der Untersuchung besteht einerseits im Nachweis des tertiären Alkohols in den Destillaten unter 82°, andrerseits in der Identifizierung des sekundären Butyl- und Isobutylalkohols in den Fraktionen 93°—100° und 100°—110°, deren Anwesenheit nach den Siedepunkten möglich ist.

Der Aldehyd wird mit feuchtem Silberoxyd entfernt und ist mit dem aus dem Öl gewonnenen vereinigt worden. Die alkoholische Lösung enthält von dieser Methode her etwas Silberbutyrat gelöst, deshalb destilliert man nochmals und trocknet zuerst mit Kaliumkarbonat, dann zur vollständigen Entfernung des Hydratwassers mit Stückchen metallischen Natriums.

Von den zum Schluß erhaltenen 26 g Alkohol geht ein Teil bei 79°—82° über; was jedenfalls dadurch zu erklären ist, daß in der Isovaleriansäure eine geringe Menge Essigsäure als Verunreinigung war und der entstandene Methylalkohol den Siedepunkt des Trimethylcarbinols etwas erniedrigte. Von dem zwischen 82° und 83° übergehenden Alkohol wird eine Elementaranalyse ausgeführt.

Angewendete Substanzmenge: 0,2226 g; es ergeben sich:

H_2O : 0,2772 g
CO_2 : 0,5114 g
entsprechend 0,0308 g H
0,14394 g C
oder: 13,83 % H
64,66 % C
21,51 % O

Für Trimethylcarbinol berechnet sich

13,52 % H und
64,87 % C

Es ergibt sich die Formel $C_4H_{10}O$.

Bemerkenswert ist die bedeutende Menge entstandenen tertiären Alkohols gegenüber der von Petersen in 547 Stunden mit 0,5 Ampère erhaltenen Ausbeute von 5 g und der geringen Menge Isobutylalkohol, dessen Nachweis im folgenden noch beschrieben sei.

Man untersucht die Fraktion von 93°—100° auf den sekundären Butylalkohol (Siedepunkt 99°), da es nicht ausgeschlossen, daß dieser durch molekulare Umlagerung entstanden ist, und die Fraktion 100°—110° auf den Isobutylalkohol. Eine Trennung durch Darstellung der Benzoylverbindungen gelingt nicht auf einfache Art. Es bleibt deshalb zu ihrer Bestimmung noch die Oxydation, welche im einen Falle Propanon, im anderen Isobutylaldehyd und Isobuttersäure liefert.

Nach Lieben und Zeisel werden beide Fraktionen mit Chromsäure oxydiert, mit feuchtem Silberoxyd behandelt und so lange damit in Berührung gelassen, bis der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist, wobei sich ein Silberspiegel ausscheidet. Die erste Probe, welche die Hauptmenge des entstandenen Ketons enthalten würde, versetzt man mit Natriumkarbonat, destilliert und prüft mit ammoniakalischer Silberlösung und fuchsinschwefliger Säure auf etwa noch unzersetzten Aldehyd. Das Ausbleiben jeder dieser Reaktionen zeigt an, daß aller Aldehyd zur Säure oxydiert ist. Da noch unveränderter Alkohol in der Vorlage ist, schüttelt man mit Bisulfitlösung aus, trennt die wässerige Schicht von

der alkoholischen und entfernt mit reinem Äther aus ersterer die Reste des Alkohols, dann durch Luftdurchleiten die Spuren gelösten Äthers in der Flüssigkeit und destilliert mit Kaliumkarbonat. Das in der Vorlage angesammelte Destillat ist vollkommen geruchlos und besitzt keine Reaktionen eines Ketons, womit die Abwesenheit eines sekundären Butylalkohols erwiesen ist.

Aus dem anderen, von 100°—110° übergehenden Teil, aus welchem mit feuchtem Silberoxyd die Säure erhalten wurde, stellt man, auf schon beim Butyrat beschriebene Art, das Silbersalz her und analysiert es:

Substanzmenge: 0,1496 g
ergeben Silber: 0,0828 g
entsprechend: 55,34 % Ag.

Für Silberbutyrat berechnet sich 55,38 % Ag.

Der Rest des Salzes wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhält die dem Silberisobutyrat charakteristischen Blättchen, welche unter dem Mikroskop deutlich erkennbar sind.

Als Resultat dieser Untersuchung folgt, daß die Alkoholbildung im Sinne der Hoferschen Gleichung bei der Elektrolyse von Kaliumisovalerianat mit Monokaliumkarbonat eintritt, jedoch einem Prozeß gegenüber zurücktritt, den wir schon beim buttersauren Salz verfolgen konnten und welcher sich in der Bildung eines isomeren Alkohols, hier des Isopropylalkohols, dort des tertiären Alkohols, äußert. Die Entstehung des Grenzkohlenwasserstoffs erfolgt in sehr geringem Maße, die des Esters ist nicht unbeträchtlich.

Anhang.

Elektrolyse fettsaurer Quecksilbersalze.

Elektrolyse von Mercuripropionat.

Der zur Anstellung dieser Versuche führende Ideengang wurde schon in der Einleitung entwickelt und zugleich erwähnt, daß dieselben, weil außerhalb des Planes der Arbeit, nur als Vorversuche dienen sollen. Was die Darstellung der Ausgangsmaterialien betrifft, so wird dieselbe, namentlich bei den höheren Säuren, erschwert, durch die Neigung basische Salze zu bilden. Diese sind in Wasser unlöslich und besitzen ein schmieriges Aussehen.

Versucht man das Quecksilberpropionat, welches nach Renard[27]) ein weißes, wasserfreies Salz ist, durch Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in verdünnte Propionsäure herzustellen, so scheidet sich beim Eindampfen Quecksilberoxyd aus und Propionsäure entweicht. Besser gelingt die Darstellung, wenn in die siedende, konzentrierte Propionsäure allmählig das Oxyd eingetragen und die heiße Lösung rasch abgesaugt wird. Das Mercuripropionat kristallisiert dann in weißen Blättchen aus, die in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch einen weiteren Teil des Salzes. Aus 45 g angewandter Säure wurde 88 g Endprodukt erhalten.

Die Elektrolyse von Quecksilberpropionat wurde im Hoferschen[28]) Apparat ausgeführt. Hierbei erweist sich das Salz als Nichtleiter des Stromes, weshalb die Versuchsanord-

[27]) Bullet. d. l. soc. chim. nouv. ser. Bd. 47, 957.
[28]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2429.

nung in der Weise abgeändert wird, daß in den Kathodenraum eine Kaliumpropionatlösung, in den Anodenraum eine mit Mercuripropionat gesättigte Kaliumpropionatlösung gegeben wird. Bei 0,5 Ampère und 14 Volt Spannung entweicht ein Gas von der Zusammensetzung:

CO_2	74,0	Prozent
C_2H_4	20,2	„
O	2,0	„

Bemerkenswert ist die Abwesenheit von Butan, doch kann dieselbe durch die verdünnte Lösung begründet sein, in welcher es, wie schon bekannt, ganz verschwindet. Die Anodenflüssigkeit riecht stark nach Ester und Merkaptanen, reagiert sauer und hat einen grau gefärbten Körper abgeschieden.

Bei der Wiederholung der Elektrolyse wird in den Kathodenraum Kohlensäure geleitet, um ein Diffundieren der Hydroxylionen zur Anode zu verhindern, wodurch die Gasanalysen beeinflußt werden. Die Gase werden in einer Druckflasche aufgefangen und von Zeit zu Zeit, wenn sie möglichst luftfrei sind, analysiert.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
CO_2	69,4	73,4	75,0	66,6	78,8	73,9
C_2H_4	22,8	21,0	21,0	22,3	16,4	12,1
O	5,0	3,0	2,6	3,3	2,4	7,5

Bei Unterbrechung des Stromes sind die Flüssigkeiten zu entleeren, um Diffusion zu verhindern. Die Untersuchung der Anodenflüssigkeit erfolgt in der Weise, daß man tropfenweise Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugibt und vom ausgeschiedenen Quecksilberoxyd abfiltriert. Das Filtrat scheidet beim Stehen einen grauen Niederschlag ab, der entfernt wird. Zur klaren Lösung setzt man festes Bromkalium, läßt ca. 24 Stunden stehen und leitet Kohlensäure ein. Zunächst bildet sich eine Trübung, dann fällt nach und nach ein weißer Niederschlag aus, der schöne, große, glitzernde Blättchen darstellt. Diese besitzen, mehrmals aus Methyl-

alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 158°, sind organischer Natur, brom- und quecksilberhaltig und sicher mit dem Bromäthanolquecksilber von Hofmann und Sand[29]) identisch, für welches sie die Formel

$$HOC\overline{H_2}C\overline{H_2}Hg\ \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!=\!C-C\overline{H_2}CH_3$$

angenommen haben. Es fragt sich, wie wir uns die Zersetzung des Mercuripropionats und die Entstehung obigen Körpers bei der Elektrolyse vorstellen können.

Man kann annehmen, daß ein Anion, welches einem Molekül Wasser einen Wasserstoff entzieht, zu Propionsäure regeneriert wird und die freie Hydroxylgruppe mit einem zweiten Rest Wasser, Kohlensäure und Äthylen bildet.

Doch können zwei Propionsäurereste auch im Sinne folgender Gleichung aufeinanderwirken:

$$\begin{array}{l} CH_3-C\overline{H_2}C\overline{OO}- \\ -\overline{OO}\,\overline{C}\,\overline{CH_2-CH_2}\,H \end{array}$$

Eine Bestimmung der Säure scheitert an der Unmöglichkeit, eine saure Quecksilberlösung zu titrieren. Die Bildung des Quecksilberäthanols erfolgt aus zwei Molekülen Quecksilberpropionat in der Art, daß das eine das Äthylen liefert und auf das andere einwirkt.

$$\text{a)}\quad \begin{array}{l} CH_3\,CH_2\,COO \\ H\,CH_2\,CH_2\,COO \end{array}\Big\rangle Hg$$

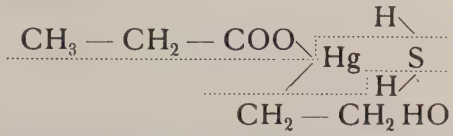
$$\text{b)}\quad \begin{array}{l} CH_3-C\overline{H_2}\,COO \\ \overline{CH_3-C\overline{H_2}\,COO} \end{array}\Big\rangle Hg$$

$$H\,O\,H + C\overline{\overline{H_2}}\,CH_2$$

$$= \begin{array}{l} C\overline{H_3}\,C\overline{H_2}\,COO \\ HO\,C\overline{H_2}\,CH_2 \end{array}\Big\rangle Hg + CH_3\,CH_2\,COOH$$

[29]) Ber. d. d. chem. Ges. 33 I, 1340.

Von Wichtigkeit ist die Zersetzung, welche die Äthanolverbindung mit Schwefelwasserstoff erleidet; es bildet sich nämlich Äthylalkohol.



Damit bietet sich ein neuer Weg, indem chemische und elektrochemische Arbeitsmethoden verbunden werden, zu Alkoholen zu gelangen. Da die Eigenschaft des Quecksilbers, mit ungesättigten Verbindungen neue Körper zu bilden, eine ziemlich allgemeine ist, wie Hofmann und seine Schüler zeigten, so könnte diese Reaktion eine umfassendere Bedeutung erlangen, wenn sich nicht Schwierigkeiten betreff Herstellung der Ausgangsprodukte und Isolierung der Elektrolysenprodukte in den Weg stellen würden.

Das Hauptbestreben ist zunächst darauf zu richten, den Prozeß so zu leiten, daß möglichst alles Äthylen von der Lösung absorbiert wird und nur Kohlensäure entweicht. Da Butan nicht oder nur in sehr geringer Menge auftritt, so ist die freie Äthylenmenge ein Maßstab für den Gang der Elektrolyse.

Stromstärke 0,1 Ampère, Spannung 6,0 Volt.
Anodenraum: Quecksilberpropionat in Kaliumpropionat gelöst.
Kathodenraum: Kaliumpropionatlösung. Die Gase enthalten viel Luft.

CO_2	C_2H_4	O	CO
25,7	1,6	22,8	—
50,6	4,4	31,0	1,2
49,0	3,2	34,6	1,2
51,8	1,0	41,4	1,0

Man sieht, daß die Äthylenmenge eine Funktion der Stromdichte ist. Durch Anwendung entsprechend konzentrierter Lösungen läßt sich die bloße Wasserzersetzung vermindern, durch Anwendung möglichst niederer Stromstärken und durch Bau eines Apparates mit großer Anodenfläche die Quecksilberäthanolmenge steigern.

Elektrolyse von Mercuributyrat.

Zur Darstellung dieses Salzes läßt sich das beim propionsauren Salz angewandte Verfahren nicht verwenden; denn gegen Schluß der Reaktion entweichen übelriechende Dämpfe in Form weißer Nebel und Quecksilber scheidet sich in kleinen Tröpfchen aus. Das Produkt ist schmierig, grau, butterähnlich, in Wasser und Buttersäure unlöslich und stellt jedenfalls ein basisches Salz dar. Bei Anwendung einer ungenügenden Quecksilberoxydmenge und beim langsamen Erkaltenlassen der konzentrierten Lösung scheidet sich ein weißes, dem Mercuripropionat ähnliches Salz aus. Doch ist es nicht rein, denn mit Kalilauge erhält man einen braunen Niederschlag, der sich in Salzsäure bis auf einen grauen Rückstand (Quecksilber) löst, welcher beim Erhitzen auch verschwindet. Dies läßt auf Verunreinigung durch Mercurosalz schließen.

Die Ausführung der Elektrolysen geschieht in gleicher Weise wie beim Propionat.

I.

Stromstärke 0,1 Ampère, Spannung 8,0 Volt.
Kathodenraum: Kaliumbutyratlösung. Anodenraum: Kaliumbutyratlösung mit Quecksilberbutyrat gesättigt.

CO_2	40,6	Prozent
C_3H_6	0,5	„
O	30,0	„

II.

Stromstärke 0,1 Ampère, Spannung 4,8 Volt.
Anodenraum: Kaliumbutyratlösung. Kathodenraum: Konz. Kaliumbutyratlösung (1 : 1) mit Quecksilberbutyrat.

CO_2	C_3H_6	O	C_6H_{14}
41,0	15,8	8,0	?
59,2	21,4	3,6	?
69,2	20,6	1,6	2,5

III.

Stromstärke 0,5 Ampère. Spannung 7,0 Volt.
Gleiche Lösungen wie bei II.

CO_2	C_3H_6	O	C_6H_{14}
68,4	22,2	1,2	3,0
76,2	20,8	0,2	3,0
71,3	19,7	1,2	3,3

Das Auftreten von Hexan erklärt sich aus der Anwendung konzentrierter Lösungen.

Die elektrolysierten Anodenflüssigkeiten geben mit Kalilauge einen Niederschlag. Das Filtrat wird mit Bromkalium versetzt und nach zwölf Stunden Kohlensäure eingeleitet. Es bildet sich nur eine geringe Trübung, jedoch ist eine Quecksilberverbindung in Lösung, denn mit Schwefelwasserstoff entsteht ein schwarzer Niederschlag. Man äthert deshalb aus, läßt den Äther verdunsten und benutzt den zurückbleibenden, geringen Rest, der weiß und etwas schmierig ist, zum Nachweis des Alkohols. Der Rückstand löst sich in Wasser ziemlich leicht auf, in die angesäuerte Lösung wird Schwefelwasserstoff geleitet, das Quecksilbersulfid abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Stücken Kupfersulfat geschüttelt, bis die Lösung blau bleibt, filtriert und destilliert. Das Destillat gibt mit Jod in alkalischer Lösung ausgeprägte Jodoformreaktion, ein Beweis, daß Alkohol entstanden ist.

Hofmann erwähnt schon, daß die Herstellung von Propanolverbindungen schwieriger ist als die der Äthanolkörper. Dies beruht teilweise in der schweren Isolierbarkeit infolge der leichten Wasserlöslichkeit, teils in der geringeren Absorptionsfähigkeit der Quecksilbersalze für Propylen. Zum Beispiel nimmt das Sulfat schwer dieses Gas auf, am besten noch das Nitrat und Acetat. Jedenfalls ist auch die Konzentration des Salzes maßgebend; in verdünnter Lösung, und eine solche liegt in der Elektrolysenflüssigkeit vor, wird weniger Gas aufgenommen, als wenn man eine konzentrierte Lösung eines in Wasser leicht löslichen Quecksilbersalzes benutzt.

Aus diesem Grunde wendet man beim folgenden Versuch eine Lösung von Mercuriacetat in Kaliumbutyratlösung an.

IV.

Stromstärke 0,1 Ampère. Spannung 5,5 Volt. Anodenraum: Kaliumbutyratlösung (1 : 1,3) mit 2,5 g Quecksilberacetat (50 ccm). Kathodenraum: Kaliumkarbonatlösung.

	CO_2	C_3H_6	O	C_2H_6	C_6H_{14}	N
I.	75,0	21,4	0,2	1,8	0,8	0,8
II.	74,6	21,6	0,3	2,5	0,5	0,5
III.	75,8	20,6	0,4	1,8	0,8	0,6

Bezeichnet man mit b die Kontraktion durch Explosion, mit a die in der Kalipipette, mit x die Äthan- und y die Hexanmenge, so berechnet sich für $x = \frac{4b - 3a}{4}$ und $y = \frac{5a - 4b}{12}$ aus den zwei Gleichungen:

$$a = 2x + 6y$$
$$b = \frac{5}{2}x + \frac{9}{2}y$$

V.

Versuch mit 0,5 Ampère und 7,5 Volt.
Lösungen wie bei IV.

CO_2	C_3H_6	O	C_2H_6	C_6H_{14}	N
60,0	20,0	3,4	2,4	1,7	12,5

Bei allen Versuchen tritt der Geruch nach Ester und übelriechenden, flüchtigen organischen Quecksilberverbindungen auf. Zur Verhinderung einer Zersetzung des Propanols durch entstandene Säure wird, wie Sand und Singer[30]) bei Darstellung von Mercuriverbindungen des Terpineols ausführten, die Anodenflüssigkeit von Zeit zu Zeit vorsichtig neutralisiert. Um die Lösung nicht zu verdünnen, wird mit Kali gesättigte Kaliumbutyratlösung zugesetzt, bis eben mit Lackmus Blaufärbung eintritt.

[30]) Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 3170.

VI.

Stromstärke 0,5 Ampère. Spannung 7,5 Volt.
Kaliumbutyratlösung 1 : 2.

CO_2	C_3H_6	O	C_2H_6	O_6H_{14}	N
69,0	26,8	0,4	2,1	0,6	1,1

Zur rationellen Gewinnung von Quecksilberpropanol erweist sich der Hofersche Apparat als ungeeignet. Infolge der geringen Größe der Anode ist die Gasentwicklung bei niederer Stromdichte sehr minimal und außerdem erlaubt er nicht zu rühren, so daß sich das ungelöste Quecksilberacetat am Boden ansammelt und nicht in den Prozeß einbezogen wird.

Folgende Anordnung liefert nun bedeutend bessere Ausbeuten und dürfte der früheren vorzuziehen sein.

In einem Becherglas befindet sich Kaliumkarbonatlösung als Kathodenflüssigkeit. In dieselbe taucht eine Tonzelle von ca. 50 ccm als Anodenraum. Sie enthält konzentrierte Kaliumbutyratlösung und festes Quecksilberacetat, welches direkt eingegeben werden kann. Die Elektroden sind aus Platin, die Anode dient zugleich als Rührer nnd wirbelt das ungelöste Salz in der Flüssigkeit herum.

Es erübrigt noch den bei den Elektrolysen erhaltenen Propanolkörper aus der elektrolysierten Flüssigkeit zu isolieren. Versetzt man die Anodenflüssigkeit mit Kalilauge, so entsteht ein schwarzgrauer Niederschlag. Gibt man zum Filtrat Bromkalium und leitet nach 12 Stunden Kohlensäure ein, so fällt infolge der Leichtlöslichkeit kein Propanolkörper aus. Erst beim Ausäthern erhält man eine Substanz, die den Schmelzpunkt 77° besitzt, welchen Hofmann und Sand für das Quecksilberpropanolbromid angegeben haben. Hieraus geht hervor, daß dieser Körper auch nach der hier beschriebenen Methode entsteht, allerdings nicht in derselben guten Ausbeute wie die Äthanolverbindung beim propionsauren Salz.

Mit einigen anderen Säuren ausgeführte Vorversuche waren bisher resultatlos.